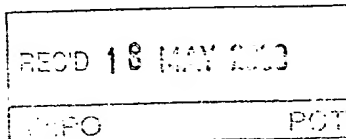




MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per INV. IND.

N. 11099 A 000004

(4)

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Roma, li

10 APR. 2000

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

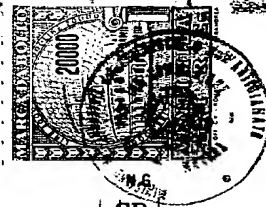
Nicola L...

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODULO A

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione GEL DESIGN AND ENGINEERING S.r.l. **SR**
Residenza VIALE JENNER, 51 - 20159 MILANO codice 10729410158
2) Denominazione _____
Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome _____ cod. fiscale _____
denominazione studio di appartenenza _____

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

GEL DESIGN AND ENGINEERING S.r.l.
via G. FAUSER n. 4 città NOVARA cap 28100 (prov) NO

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____ gruppo/sottogruppo _____

"PROCESSO SOL-GEL PER LA PRODUZIONE DI MANUFATTI CONTENENTI E
ADERENTI AD UN INSERTO CILINDRICO INCOMPRIMIBILE E MANUFATTI
COSI' OTTENUTI".

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) COSTA FULVIO 3) COSTA LORENZO
2) COSTA PIERPAOLO 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1) _____
2) _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

NESSUNA

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ **PROV** n. pag. 20 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) ☒ **PROV** n. tav. 04 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) ☐ **RIS** lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
Doc. 4) ☐ **RIS** designazione inventore
Doc. 5) ☐ **RIS** documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) ☐ **RIS** autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) ☐ nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale lire cinquecentosessantacinquemila obbligatorioCOMPILATO IL 08/03/1999 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE (I) Bruno Colutto (amm. delegato)CONTINUA SI/NO NODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

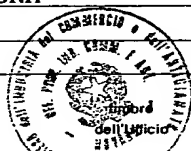
SCIOGLIMENTO RISERVE
Data _____ N° Protocollo _____
confronta singole priorità
Data _____ N° Protocollo _____

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI NOVARA codice 08VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA NO 99 A 000004 Reg.AL'anno millenovecento NOVANTANOVE, il giorno OTTO, del mese di MARZOil(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraripartato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

NESSUNA

Bruno Colutto
UFFICIALE ROGANTE



L'UFFICIALE ROGANTE

Rita Imazio

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

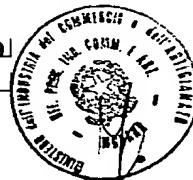
NUMERO DOMANDA NO 99 A 000004

REG. A

DATA DI DEPOSITO 08/08/1999

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO



D. TITOLO

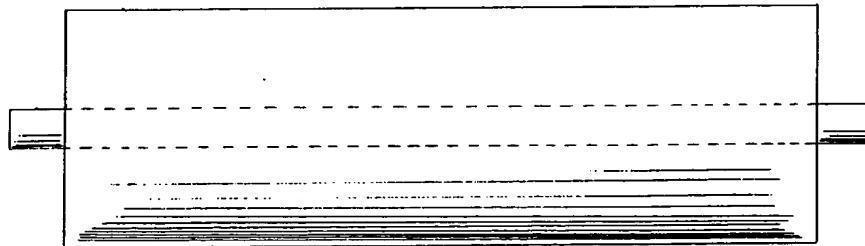
"PROCESSO SOL - GEL PER LA PRODUZIONE DI MANUFATTI CONTENENTI E
ADERENTI AD UN INSERTO CILINDRICO INCOMPRIMIBILE E MANUFATTI
COSI' OTTENUTI".

L. RIASSUNTO

Viene descritto un processo sol-gel che consente di produrre
geli secchi, ed eventualmente i corpi vetrosi densi corrispondenti
intorno ad un inserto cilindrico incomprimibile. Il processo
è utile in particolare per la produzione di preforme per fibre
ottiche.



M. DISEGNO



DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"PROCESSO SOL-GEL PER LA PRODUZIONE DI MANUFATTI CONTENENTI E ADERENTI AD UN INSERTO CILINDRICO INCOMPRIMIBILE E MANUFATTI COSI' OTTENUTI" a nome della ditta italiana Gel Design and Engineering s.r.l., con sede in Milano, viale E. Jenner, 51.

La presente invenzione si riferisce ad un processo sol-gel per la produzione di manufatti contenenti e aderenti ad un inserto cilindrico incompressibile ed ai manufatti così ottenuti.

In particolare, la presente invenzione si riferisce ad un processo per la produzione di preforme per fibre ottiche ed alle preforme così ottenute.

Come noto, le fibre ottiche sono costituite almeno da una parte centrale ed un rivestimento realizzati in materiali vetrosi aventi indice di rifrazione differente. La differenza di indice di rifrazione tra le due parti della fibra e l'angolo quasi radente con cui la radiazione luminosa incide sull'interfaccia tra le due parti della fibra determinano la condizione di riflessione totale, quindi di confinamento della radiazione luminosa nella parte centrale. La differenza di indice di rifrazione viene normalmente ottenuta grazie ad una differenza di composizione chimica tra le due parti della fibra, e generalmente il materiale ad indice di rifrazione maggiore è quello della parte centrale. I materiali più comunemente impiegati per la produzione delle fibre ottiche sono un vetro di composizione mista ossido di silicio/ossido di germanio per la parte centrale della fibra e ossido di silicio di elevata purezza per il rivestimento.

Le fibre ottiche vengono prodotte per filatura delle cosiddette "preforme", che sono manufatti costituiti da due cilindri coassiali, un nucleo centrale ed un mantello esterno, corrispondenti rispettivamente alla parte centrale ed al rivestimento della fibra ottica

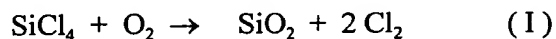


NO 99 A 000004

- 8 MAR. 1999

finale; le dimensioni tipiche delle preforme variano tra circa 0,5 e 1 metro di lunghezza, con diametri variabili tra circa 5 e 20 centimetri; il diametro del nucleo è generalmente circa un terzo del diametro complessivo della preforma. Durante il processo di filatura, la preforma viene portata ad una temperatura inferiore a quella di fusione degli ossidi vetrosi che la compongono, ma sufficiente a causarne il rammollimento; si ottiene così un materiale avente viscosità tale da mantenere le relazioni geometriche delle parti che compongono la preforma, ma sufficientemente bassa da permettere la formazione della fibra per trazione.

Tradizionalmente, le preforme per fibre ottiche vengono prodotte a partire da un nucleo vetroso già di dimensioni e densità finali, ottenuto per esempio con la normale tecnica di fusione di ossidi e successiva solidificazione. Il materiale del mantello viene successivamente depositato sul nucleo, impiegando generalmente la tecnica di deposizione chimica da fase vapore, nota nel settore con la definizione inglese di "Chemical Vapor Deposition" o con l'acronimo CVD, che consiste nel far reagire ad opportuna temperatura due o più reagenti gassosi o in fase vapore, il cui prodotto di reazione è il materiale desiderato; nel caso delle fibre ottiche, vengono generalmente impiegati tetracloruro di silicio (SiCl_4) e ossigeno, che danno luogo alla reazione:



L'ossido di silicio (SiO_2) così formato si deposita sul nucleo che è presente nella camera di reazione. Questo ricoprimento di SiO_2 è inizialmente poroso e viene densificato con un successivo trattamento termico.

Questa tecnica, a lungo impiegata per la preparazione di preforme, ha lo svantaggio che la fase di deposizione del SiO_2 per CVD richiede tempi molto lunghi; tipicamente, l'ottenimento di un mantello che dopo densificazione abbia spessore di 2 cm richiede tempi di circa 7 ore.



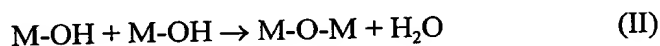
NO 99 A 000004
- 8 MAR. 1999

Per superare il problema è stato valutato l'impiego di tecniche alternative al CVD. In particolare, molto studiato è l'impiego della tecnica sol-gel, che consente di ottenere materiali vetrosi a partire da soluzioni generalmente idroalcoliche.

Il nome sol-gel definisce genericamente un'ampia varietà di processi che differiscono tra loro per dettagli operativi o scelta di reagenti; tutti i processi sol-gel hanno in comune le seguenti fasi:

- idrolisi in soluzione idroalcolica, detta sol, di un composto MX_n , indicato genericamente come precursore, contenente il catione M almeno trivalente, e preferibilmente tetravalente, di cui si vuole formare l'ossido vetroso; l'idrolisi porta alla formazione di gruppi M-OH;

- policondensazione dei gruppi M-OH secondo la reazione;



con formazione di un polimero ossidico, detto gelo, che occupa tutto il volume inizialmente occupato dalla soluzione; questa fase viene generalmente definita come gelazione;

- essiccamento del gelo con ottenimento di un corpo monolitico secco e poroso, avente densità apparente (peso diviso per il volume geometrico del corpo monolitico) compresa tra circa 1/12 e 1/5 della densità teorica dell'ossido non poroso corrispondente; l'essiccamento può essere realizzato per evaporazione controllata del solvente, ottenendo un corpo definito nel settore "xerogelo", o per estrazione ipercritica del solvente, ottenendo un cosiddetto "aerogelo";

- eventuale densificazione per trattamento termico del gelo secco, con ottenimento di un corpo vetroso di densità teorica.

La tecnica sol-gel viene ritenuta promettente per la produzione di preforme per fibre ottiche perchè è di costo relativamente basso, i tempi di lavorazione sono pressochè



NO 99 A 000004
- 8 MAR. 1999



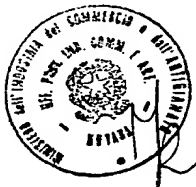
indipendenti dalle dimensioni del corpo vetroso da produrre, e consente un buon controllo sulla composizione chimica e le dimensioni del corpo vetroso finale.

Questa tecnica viene già impiegata per la produzione del nucleo, che essendo un cilindro pieno di un vetro di composizione omogenea mista tra ossido di silicio e ossido di germanio viene ottenuto con estrema semplicità per questa via.

Il mantello, costituito da un cilindro cavo, può essere prodotto facilmente per via sol-gel, inserendo in un recipiente cilindrico un volume di sol inferiore al volume del recipiente stesso e ponendo il recipiente in rapida rotazione intorno al suo asse per tutto il tempo richiesto dalla gelazione, di modo che il sol venga fatto aderire alla parete cilindrica del recipiente dalla forza centrifuga; il gelo ottenuto presenta una superficie cilindrica esterna corrispondente alla superficie interna del recipiente ed una superficie cilindrica interna corrispondente alla superficie libera di equilibrio del sol sotto l'azione della forza centrifuga. La produzione di corpi vetrosi tubolari per questa via è descritta per esempio nel brevetto US 4.680.045.

Il brevetto US 4.776.401 descrive un processo per la produzione di una preforma di fibra ottica il cui il mantello viene prodotto per sol-gel e poi densificato intorno ad un nucleo prodotto a parte.

Anche se per sol-gel è possibile produrre separatamente il nucleo e il mantello, sarebbe desiderabile un processo sol-gel che permettesse di produrre una preforma completa. Infatti, la formazione di una preforma a partire da due corpi separati crea alcuni problemi, come per esempio la possibilità che tra le due parti vengano intrappolate, durante la fase di densificazione per l'ottenimento della preforma, particelle inquinanti o bolle d'aria; questi difetti vengono poi mantenuti nella fibra ottica finale costituendo fonti di diffusione della luce con conseguente perdita di efficienza nella trasmissione. Inoltre la movimentazione di due parti separate durante le fasi di essiccazione e densificazione è più



NO 99 A 000004
8 MAR. 1999

difficoltosa di quanto sarebbe nel caso di una preforma costituita da parti tra loro solidali, come succede nel caso della deposizione del mantello sul nucleo per CVD.

Finora non è risultato però possibile produrre una simile preforma depositando per via sol-gel il mantello su un nucleo già di densità finale; questo perchè durante la fase di gelazione si ha un fenomeno, detto sineresi, per cui un gelo in formazione diminuisce il suo volume di circa 1-3% rispetto al volume del sol, con una contrazione isotropa verso il suo baricentro. Se il gelo contiene al suo interno un corpo incompressibile, come è un nucleo denso di preforma, la contrazione è impedita nella direzione radiale, ma avviene in quella tangenziale, dando luogo ad intense forze di trazione laterali che portano alla distruzione del gelo.

Il brevetto US 4.786.302 descrive un processo per la produzione di tutti i componenti della preforma che evita il problema della gelazione contro un corpo rigido che si oppone alla sineresi. Secondo questo processo, viene preparato un cilindro cavo di gelo di una prima composizione per centrifugazione, secondo le modalità del brevetto US 4.680.045 prima citato. Nella cavità così ottenuta viene versato e fatto gelare un sol avente una seconda composizione, differente dalla prima; in questo modo si ottengono due geli umidi concentrici, che vengono poi essiccati insieme e possono essere densificati insieme per produrre la preforma. Con questo processo però le due fasi di gelazione (e rispettive sineresi) delle diverse sezioni della preforma avvengono in momenti successivi; in particolare, si ha prima la sineresi del mantello, il cui diametro interno raggiunge le dimensioni per cui il gelo umido è stabile; successivamente viene inserito nella cavità il secondo sol, che occupa inizialmente il volume definito dal diametro interno del gelo esterno, ma che in seguito alla sineresi dà luogo ad un gelo di diametro leggermente inferiore. Il risultato è l'ottenimento di due corpi concentrici fisicamente separati tra loro, non risolvendo quindi i possibili problemi di presenza di impurezze o



NO 99 A 000004
- 8 MAR. 1999

bolle d'aria precedentemente discussi.

Risulta quindi impossibile, allo stato attuale della tecnica, produrre una preforma per fibra ottica in cui il mantello viene prodotto per via sol-gel direttamente sul nucleo e solidale con questo.

Scopo della presente invenzione è quello di fornire un processo sol-gel per la produzione di manufatti contenenti e aderenti ad un inserto cilindrico incompressibile, così come di fornire i manufatti ottenuti attraverso il processo, in particolare preforme per fibre ottiche.

Questo scopo viene ottenuto secondo la presente invenzione con un processo sol-gel comprendente le seguenti operazioni:

- predisposizione di un inserto cilindrico incompressibile;
- predisposizione di un recipiente tale da poter contenere detto inserto in posizione rigidamente fissata, definendo un volume vuoto tra la sua superficie interna e la superficie cilindrica dell'inserto, e tale da poter essere messo in rotazione intorno all'asse di detto inserto;
- inserimento dell'inserto all'interno del recipiente e fissaggio dell'inserto al recipiente in modo da poter ruotare solidamente con questo;
- riempimento con un sol di detto volume vuoto;
- messa in rotazione del recipiente contenente il sol e l'inserto intorno all'asse di quest'ultimo per tutto il tempo necessario alla gelazione del sol, con velocità tale che il prodotto P tra la velocità angolare ω misurata in radianti al secondo (rad/s) ed il raggio r dell'inserto misurato in centimetri (cm) sia compreso tra circa 20 e 250 rad x cm/s;
- apertura del recipiente ed estrazione del composito costituito da un gelo umido contenente e aderente all'inserto cilindrico incompressibile;
- essiccamento del gelo umido.



NO 99 A 00000 h

- 8 MAR. 1999

Gli inventori hanno sorprendentemente trovato che, contrariamente a quanto era precedentemente noto, è possibile produrre un corpo per sol-gel intorno ad un inserto incompressibile, senza che la sineresi causi la distruzione del gelo, se l'inserto è cilindrico e se durante tutto il tempo necessario alla gelazione il sol viene fatto ruotare intorno all'asse di simmetria dell'inserto ad una velocità predeterminata e dipendente dal raggio dell'inserto stesso; i motivi non sono noti, ma si ritiene che in queste condizioni la sineresi possa essere controbilanciata dalla forza centrifuga che agisce sul sol.

Preferibilmente, ed in particolare nel caso dell'ottenimento delle preforme per fibre ottiche, l'essiccamento del gelo viene effettuato per via ipercritica; in questo caso, le ultime operazioni del processo comprendono le seguenti operazioni:

- apertura del recipiente ed estrazione del composito costituito dal gelo umido e dall'inserto incompressibile all'interno di una vasca contenente un liquido, di modo che la superficie del gelo umido non sia mai esposta all'aria;
- inserimento della vasca contenente il liquido ed il composito gelo umido/inserto incompressibile in un'autoclave;
- estrazione del solvente in condizioni ipercritiche con ottenimento di un manufatto costituito dal gelo secco contenente ed aderente all'inserto incompressibile.

Infine, entrambi i processi sopra descritti possono essere completati da un'ultima operazione, la densificazione del gelo secco intorno all'inserto incompressibile mediante un opportuno trattamento termico.

L'invenzione verrà descritta nel seguito con riferimento alle Figure in cui:

- la Fig. 1 mostra una sezione di un recipiente che può essere impiegato nel processo dell'invenzione;
- la Fig. 2 mostra una sezione di un altro recipiente, adatto per la produzione di preforme per fibre ottiche secondo il processo dell'invenzione;



NO 99 A 00000 A
- 8 MAR. 1999



- la Fig. 3 mostra un dettaglio di un possibile modo di fissaggio dell'insero cilindrico incompressibile nel recipiente di figura 2;
- la Fig. 4 mostra in una vista in sezione il manufatto ottenuto tramite il processo dell'invenzione con l'impiego del recipiente della Fig. 1;
- la Fig. 5 mostra una preforma per fibra ottica ottenuta con l'impiego del recipiente della Fig. 2.

Il recipiente da impiegare per il processo dell'invenzione può essere realizzato in qualunque materiale che sia compatibile chimicamente con il sol e che abbia sufficiente resistenza meccanica da sopportare senza deformazioni o vibrazioni le condizioni che si hanno durante la rapida rotazione.

Il sol ha una densità elevata, variabile in genere tra circa $0,8$ e $1,6 \text{ g/cm}^3$, per cui la pressione esercitata dal sol sulle parti laterali del recipiente durante la rotazione è elevata; di conseguenza, i materiali preferiti per la produzione del recipiente sono i metalli. Inoltre, il sol è generalmente una soluzione idroalcolica contenente piccole quantità di acidi, generalmente HCl, per favorire l'idrolisi del composto precursore MX_n ; per evitare attacchi chimici alle pareti del recipiente da parte del sol si preferisce quindi impiegare recipienti realizzati in materiali metallici, ad esempio acciaio, ricoperti internamente da un sottile strato di materiale plastico, preferibilmente Teflon® (marchio registrato a nome della ditta DUPONT). L'impiego di un rivestimento interno realizzato in materiale plastico favorisce anche il distacco del gelo umido dalle pareti del recipiente.

Le figure 1 e 2 mostrano due possibili forme di recipienti da impiegare nel processo dell'invenzione.

La figura 1 mostra in una vista in sezione un primo possibile recipiente di forma generica.

Il recipiente 10 è costituito da un contenitore principale 11 e da un coperchio 12, che



NO 99 A 00000h
- 8 MAR. 1999

può essere fissato a tenuta sul contenitore 11 per mezzo di un sistema a flangia (come esemplificato in figura), oppure avvitando il coperchio 12 al contenitore 11 filettando opportunamente queste due parti, o con altri metodi di tenuta noti; secondo modalità note, per migliorare la tenuta del recipiente è possibile ricorrere a guarnizioni (non mostrate in figura), per esempio del tipo O-RING, poste nella zona di contatto tra il contenitore 11 e il coperchio 12. Il contenitore 11 ed il coperchio 12 presentano mezzi di fissaggio dell'inserto cilindrico incompressibile, che realizzano la condizione che il recipiente e l'inserto ruotino solidamente durante la fase di gelazione del sol. Questi mezzi di fissaggio possono essere i più vari; in figura sono mostrati due denti 13, 13' all'estremità del contenitore 11, e due denti 14, 14' al centro del coperchio 12; questi denti si inseriscono in incavi corrispondenti ottenuti sulle due basi dell'inserto cilindrico; risulta comunque evidente che denti ed incavi possono essere in numero maggiore, oppure che possono essere posizionati diversamente (purchè in posizioni corrispondenti) su recipiente ed inserto; è inoltre possibile assicurare la rotazione solidale del recipiente e dell'inserto per serraggio laterale, come verrà descritto in dettaglio con riferimento alla figura 2. Il coperchio 12 presenta due aperture 15, 15' uguali, che vengono impiegate una per il riempimento con il sol del contenitore chiuso in cui è già presente l'inserto, mentre l'altra assicura lo sfiato dell'aria durante il riempimento. A riempimento avvenuto, le due aperture possono essere chiuse con qualunque elemento adatto, ad esempio tappi metallici filettati (non mostrati in figura), la cui tenuta ermetica sul coperchio può essere assicurata con guarnizioni, per esempio del tipo O-RING. Infine, sono presenti due elementi 16, 16', in posizione tale da risultare in relazione di simmetria assiale rispetto all'asse dell'inserto cilindrico, che permettono di collegare il recipiente all'apparato impiegato per la messa in rotazione, per esempio un tornio; in figura questi elementi vengono mostrati rispettivamente come un rilievo esagonale (16,



NO 99 A 000004
- 8 MAR. 1999

in vista non in sezione) tale da poter essere afferrato dal mandrino del tornio, e come un elemento presentante un incavo (16') per ricevere la contropunta del tornio. La figura mostra anche, tratteggiata, la traccia dell'inserto incompressibile, il quale definisce con le pareti interne del recipiente un volume vuoto 17.

La figura 2 mostra una vista in sezione di un recipiente adatto per la produzione di preforme per fibre ottiche. In questo caso il recipiente 20 ha forma cilindrica, e risulta costituito da un contenitore principale 21 e da un coperchio 22. Anche in questo caso contenitore 21 e coperchio 22 sono mostrati in figura collegati tra loro mediante flange, ma possono essere collegati a tenuta con qualunque mezzo noto. La base cilindrica del contenitore 21 ed il coperchio 22 sono forati in corrispondenza dell'asse di simmetria del recipiente; in questi fori sono inseriti raccordi Swagelok® di opportuno diametro (23, 23'), che costituiscono in questo caso il sistema di fissaggio dell'inserto incompressibile nel recipiente. Anche in questo caso, in figura viene mostrata la traccia tratteggiata dell'inserto, il quale definisce con le pareti interne del recipiente un volume vuoto 26. I raccordi Swagelok®, prodotti e venduti dalla ditta Swagelok Co., di Solon, OH, USA., sono ampiamente noti ed usati in particolare per realizzare connessioni e derivazioni nelle linee di gas, e sono disponibili con fori di dimensioni da circa 1 mm a circa 45 mm. Per questa applicazione, in particolare, risulta conveniente l'impiego di raccordi del tipo "Bored-Through", normalmente impiegati per termocoppie. Il modo di fissaggio dell'inserto tramite questi raccordi è descritto nel seguito. Come nel caso del recipiente 10, il coperchio 22 presenta aperture 24, 24' per il riempimento del volume vuoto 26 con il sol e per lo sfiato dell'aria durante questa operazione. Il coperchio 22 e la base cilindrica del contenitore 21 possono presentare elementi per il collegamento all'apparato impiegato per la messa in rotazione del recipiente, in forma per esempio di elementi a pianta esagonale (uno solo dei quali mostrato in figura 2 come elemento 25), che possono



NO 99 A 000004

- 8 MAR. 1999

essere fissati in vario modo (per esempio, con viti) al contenitore 21 e al coperchio 22 e che hanno anche una funzione protettiva per i raccordi 23, 23'.

La figura 3 mostra il modo di fissaggio e centraggio dell'inserto tramite i raccordi Swagelok®, prendendo ad esempio il raccordo presente sul coperchio 22. Il raccordo 23 è costituito da una parte principale 31, fissata sul coperchio 22 per avvitatura (per semplicità, in figura non è mostrata la filettatura tra raccordo e coperchio) ed eventualmente per saldatura; la zona 32 della parte 31 è filettata; l'inserto incompressibile 33 viene inserito nel foro passante della parte 31, e su detto inserto viene fatto scorrere, fino a contatto con la parte 31, l'elemento 34, detto "ferrula", che può essere realizzato in metalli, come acciaio o rame, o materiali polimerici, come Teflon® o Nylon; preferito è l'impiego di ferrule in rame o Nylon. Infine viene inserita la parte 35 con filettatura femmina, che viene fissata alla parte 31 per avvitamento sulla zona 32. Avvitando la parte 35 sulla 31, la ferrula viene deformata e compressa sull'inserto 33, fissandolo e centrandolo rispetto all'asse del recipiente.

I recipienti impiegati nel processo dell'invenzione possono differire da quelli fin qui descritti per forma o dettagli costruttivi; è importante comunque che tutti gli elementi costitutivi di tali recipienti, (denti, incavi, valvole o altro), siano disposti simmetricamente intorno all'asse di rotazione, per ottenere una distribuzione omogenea dei pesi ed eliminare così una possibile fonte di vibrazioni del recipiente durante la rotazione ad alta velocità.

L'inserto cilindrico incompressibile può essere realizzato in qualunque materiale, a seconda dello scopo del manufatto finale. Preferibilmente, l'inserto non deve essere realizzato in materiali plastici, che presentano scarsa adesione con il gelo. Se si desidera ottenere un aerogelo, che richiede un'operazione di essiccamento ipercritico in autoclave, il materiale dell'inserto deve resistere alle condizioni ipercritiche del liquido in cui il



NO 99 A 000006
- 8 MAR. 1999



composito gelo umido/inserto è immerso; queste condizioni variano da circa 40 °C nel caso che il liquido sia CO₂ liquida, a temperature di circa 300 °C nel caso degli alcoli inferiori. Infine, nel caso sia previsto un trattamento finale di densificazione del gelo secco, che richiede generalmente temperature variabili tra 800 °C e 1400 °C, è necessario che il materiale con cui l'inserto è realizzato resista a queste temperature, e quindi sia per esempio un metallo, un vetro altofondente o una ceramica.

Nel caso della produzione di fibre ottiche l'inserto incompressibile è un cilindro denso di un vetro misto a base di silice con aggiunte di ossidi di altri elementi; composizioni chimiche tipiche del vetro dell'inserto sono per esempio SiO₂-GeO₂, SiO₂-P₂O₅-GeO₂, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂, SiO₂-GeO₂-Ln₂O₃, SiO₂-P₂O₅-GeO₂-Ln₂O₃, SiO₂-Al₂O₃-Ln₂O₃ e SiO₂-TiO₂-Ln₂O₃, dove Ln indica qualunque elemento della serie dei lantanidi.

L'inserto cilindrico incompressibile viene inserito nel contenitore (11; 21) a cui viene poi fissato a tenuta il coperchio (12; 22) e si realizza il fissaggio dell'inserto al recipiente per la rotazione solidale dei due, tramite accoppiamenti di denti (13, 13', 14, 14') e incavi o tramite raccordi Swagelok® come precedentemente descritto.

Il volume (17; 26) definito dalle pareti interne del recipiente e dall'inserto viene poi riempito con il sol. Per la preparazione del sol si rimanda all'ampia letteratura del settore, tra cui per esempio i brevetti citati in precedenza. Il sol può avere composizione chimica qualunque, ma nel caso della produzione di preforme per fibre ottiche questa sarà tale da dare luogo alla formazione di SiO₂ della maggiore purezza possibile. Il riempimento del recipiente col sol viene effettuato attraverso le aperture (15, 15'; 24, 24') sul coperchio. La presenza di un foro di sfiato dell'aria (per esempio, 15' se il riempimento è effettuato attraverso 15) garantisce un riempimento completo del volume disponibile.

Dopo aver chiuso ermeticamente le aperture (15, 15'; 24, 24') sul coperchio, il



NO 99 A 000004

- 8 MAR. 1999

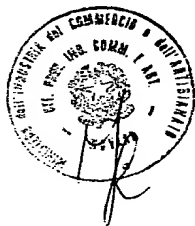
recipiente viene montato su un apparato, generalmente un tornio, che permetta di metterlo in rotazione intorno all'asse dell'inserto. Preferibilmente l'asse di rotazione è orizzontale.

Il recipiente viene portato alla velocità di rotazione predeterminata preferibilmente in un tempo compreso tra circa 30 secondi ed 1 minuto. La velocità angolare di rotazione, ω , è legata al raggio r dell'inserto dalla relazione:

$$P = \omega \times r$$

ed è tale che, misurando ω in radianti al secondo (rad/s) e r in centimetri (cm) i valori di P siano compresi tra circa 20 e 250 rad x cm/s. A valori di P fuori dall'intervallo sopra definito il gelo si rompe; anche se i motivi non sono chiari, si ritiene che ciò avvenga perchè a valori inferiori a circa 20 rad x cm/s la forza centrifuga che agisce sul gelo in formazione non è sufficiente a controbilanciare la sineresi, mentre a valori superiori a circa 250 rad x cm/s nel sistema si generano vibrazioni che compromettono la stabilità meccanica del gelo in formazione. Il tempo totale per cui il recipiente contenente il gelo deve essere mantenuto in rotazione è pari almeno a quello per cui un sol della stessa composizione raggiunge una completa gelazione e completa la sua sineresi; questo tempo dipende dalla composizione chimica del sol, in particolare dal suo pH, ed è determinabile con una prova parallela su un campione dello stesso sol fatto gelare in condizioni statiche, poichè la rotazione non varia il tempo di gelazione.

Alla fine della rotazione, il recipiente viene aperto e si estrae il composito costituito da un gelo umido contenente e aderente all'inserto cilindrico incompressibile. La parte di gelo di questo composito può essere fatta essiccare con modalità differenti, a seconda che si desideri ottenere uno xerogelo o un aerogelo, come precedentemente descritto. Per l'ottenimento degli xerogeli è generalmente necessario controllare i parametri dell'evaporazione del solvente, per esempio limitandone la velocità inserendo il gelo in



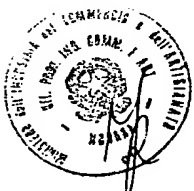
NO 99 A 000004

- 3 MAR. 1999

un recipiente microforato, come descritto nel brevetto US 4.660.046 citato. Preferibilmente, secondo la presente invenzione, il gelo viene fatto essiccare per via ipercritica, ottenendo un aerogelo. In questo caso il gelo umido non deve mai essere esposto all'atmosfera, per evitare la pur minima evaporazione di solvente dai pori, che potrebbe essere causa di fratture superficiali del gelo; l'apertura del recipiente e l'estrazione del composito gelo umido/inserito incompressibile deve quindi essere realizzata all'interno di una vasca contenente un liquido, uguale o diverso da quello presente nei pori del gelo. L'estrazione ipercritica del solvente può essere effettuata sullo stesso solvente di reazione, generalmente una miscela idroalcolica ricca in alcol; in questo caso sono richieste temperature di circa 300 °C e pressioni di circa 70 bar. Poichè ~~le autoclavi che resistono a queste condizioni sono di costruzione complessa, può essere~~ preferibile effettuare prima uno scambio del solvente presente nei pori del gelo, sostituendo la miscela idroalcolica di reazione con solventi clorurati o esteri di alcoli inferiori, che hanno valori critici compresi tra circa 200-280 °C e 30-60 bar, oppure con CO₂ liquida, che ha valori critici di circa 40 °C e 70-80 bar, o infine paraffine inferiori, come n-pentano o isopentano, che hanno valori critici compresi tra circa 180 e 200 °C e circa 32-33 bar.

La vasca contenente un liquido in cui viene effettuata l'apertura del recipiente e l'estrazione del composito può essere impiegata per lo scambio del solvente, ed in ogni caso come contenitore al cui interno il composito, coperto di liquido, viene introdotto nell'autoclave. Le modalità dello scambio di solvente e di estrazione ipercritica di questo sono ampiamente note agli esperti del ramo.

La figura 4 mostra in sezione il manufatto 40 ottenuto tramite il processo dell'invenzione con l'impiego del recipiente della figura 1; questo manufatto è composto da una parte 41, costituita dal gelo essiccato ma ancora poroso, aderente all'inserito



NO 99 A 000004

- 8 MAR. 1999

incomprimibile 42; alle estremità di questo sono visibili gli incavi che ricevono i denti 13, 13' e 14, 14' del recipiente.

Nel caso della produzione di preforme per fibre ottiche, il manufatto costituito dal gelo secco (sia xerogelo che aerogelo) contenente ed aderente all'inserto cilindrico incomprimibile corrisponde esattamente al prodotto ottenibile con la tecnica CVD prima della densificazione dello strato di SiO_2 , che era finora impossibile ottenere con la tecnica del sol-gel.

Il manufatto così ottenuto può infine essere sottoposto ad un trattamento di densificazione della parte di gelo secco. La densificazione richiede temperature di circa 800-900 °C nel caso degli xerogeli, e di circa 1000-1400 °C nel caso degli aerogeli. Durante il trattamento termico, il gelo può essere sottoposto a trattamenti di purificazione, per esempio facendo passare nel forno un'atmosfera contenente ossigeno quando la temperatura è di circa 300-500 °C per rimuovere composti organici, e gas clorurati come Cl_2 , HCl o CCl_4 a temperature di circa 700-800 °C per la rimozione di impurezze metalliche, come noto agli esperti del ramo. Le fasi finali della densificazione vengono in genere realizzate in atmosfera inerte, per esempio di elio puro o contenente piccole percentuali di ossigeno.

Nel caso delle preforme per fibre ottiche, il prodotto del trattamento di densificazione è la preforma pronta per la filatura della fibra; in figura 5 è mostrata una tale preforma 50, in cui il mantello 51 è il risultato del processo dell'invenzione dopo densificazione e la parte 52 è il nucleo della preforma, che in questo caso costituiva l'inserto incomprimibile all'inizio del processo.

L'invenzione verrà ulteriormente illustrata dai seguenti esempi. Questi esempi non limitativi illustrano alcune forme realizzative destinate ad insegnare agli esperti del ramo come mettere in pratica l'invenzione ed a rappresentare il modo migliore considerato per



NO 99 A 000004
- 8 MAR. 1999



la realizzazione dell'invenzione.

ESEMPIO 1

Viene predisposto uno stampo cilindrico del tipo mostrato in figura 2, le cui dimensioni interne sono 30,7 cm di lunghezza e 9,3 cm di diametro, realizzato in acciaio inossidabile. Nello stampo viene inserito un inserto incompressibile, costituito da un cilindro in quarzo lungo 37,0 cm e di 0,8 cm di diametro che viene fissato rigidamente in posizione coassiale rispetto allo stampo con raccordi Swagelok®, come descritto in precedenza.

A parte viene preparato un sol di silice miscelando 600 g di tetraetilortosilano (TEOS) con 1800 cc di una soluzione acquosa di HCl a concentrazione 0,01 N. Il sol viene reso omogeneo prima per agitazione meccanica, per tramite ultrasuoni per 6 minuti. In questa fase il TEOS viene idrolizzato dall'acqua, dando luogo a quattro molecole di alcool etilico per molecola di TEOS. Il sol così ottenuto viene concentrato estraendo per evaporazione a pressione ridotta l'alcool etilico, fino a che nel pallone di raccolta si raccoglie un volume di alcool pari a circa il 110% del volume teorico di alcool formato durante l'idrolisi; questa estrazione viene spinta oltre il 100% per assicurarsi di avere estratto tutto l'alcool, poichè durante l'evaporazione si estrae anche acqua. Al sol concentrato si aggiungono 200 grammi di silice colloidale "Aerosil OX-50" della ditta Degussa GmbH. La miscelazione della silice colloidale nel "sol" viene favorita tramite vigorosa agitazione meccanica, in seguito per trattamento con ultrasuoni per 30 minuti, ed infine per centrifugazione a 2000 giri al minuto per altri 30 minuti. Il sol ottenuto viene versato nello stampo predisposto, attraverso l'apertura 24 mostrata in figura. Lo stampo viene messo in rotazione intorno al suo asse ad una velocità angolare, ω , di 125,6 rad/s, che con l'inserto impiegato corrisponde ad un valore di P di 50,24 rad x cm/s. La rotazione viene mantenuta per 12 ore, per permettere la completa gelazione del sol. In



NO 99 A 000004

- 8 MAR. 1999

seguito lo stampo viene aperto, si estrae il gelo umido comprendente il cilindro in quarzo, e si scambia, con tre lavaggi successivi per immersione, l'acqua presente nelle porosità del gelo con acetone, ed infine si scambia l'acetone, sempre tramite lavaggi per immersione, con acetato di etile. Si effettua l'estrazione ipercritica dell'acetato di etile in autoclave, a 40 bar e 270 °C. L'aerogelo estratto dall'autoclave, contenente l'inserto incompressibile in quarzo, non presenta difetti come crepe o frammentazioni della superficie. L'aerogelo viene sottoposto ad un trattamento termico di densificazione; la camera del forno è costituita da un tubo in quarzo collegato alle estremità a linee di gas. Il trattamento comprende un riscaldamento da temperatura ambiente a 500 °C in 30 minuti, seguito da un mantenimento a 500 °C in flusso di aria per 6 ore; riscaldamento da 500 a 800 °C in 30 minuti e mantenimento a 800 °C per 54 ore; durante le prime 42 ore si fa fluire nella camera del forno HCl anidro e nelle successive 12 elio puro; infine, sempre in flusso di elio, la temperatura viene portata da 800 a 1375 °C in un'ora, e mantenuta a questo valore per 30 minuti, dopodichè il forno viene lasciato raffreddare naturalmente. Il prodotto finale è un manufatto costituito da un mantello in vetro di silice intero e che non presenta difetti superficiali, densificato intorno all'inserto incompressibile in quarzo introdotto nello stampo all'inizio del processo.

ESEMPIO 2 (COMPARATIVO)

Viene ripetuta la procedura dell'esempio 1, ma senza centrifugazione del sol in fase di gelazione, cioè con valori di ω e P uguali a 0. Aprendo lo stampo dopo le 12 ore di gelazione, la parte di idrogelo presente intorno all'inserto incompressibile in quarzo presenta fratture profonde ed è parzialmente staccata dall'inserto.



NO 99 A 000004

- 8 MAR. 1999

Giuseppe Colotto

MC

RIVENDICAZIONI

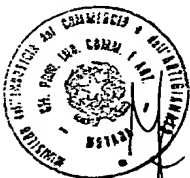
1. Processo sol-gel per la produzione di manufatti contenenti e aderenti ad un inserto cilindrico incompressibile comprendente le seguenti operazioni:

- predisposizione di un inserto cilindrico incompressibile (33; 42; 52);
- predisposizione di un recipiente (10; 20) tale da poter contenere detto inserto in posizione rigidamente fissata, definendo un volume vuoto (17; 26) tra la sua superficie interna e la superficie cilindrica dell'inserto, e tale da poter essere messo in rotazione intorno all'asse di detto inserto;
- inserimento dell'inserto all'interno del recipiente e fissaggio dell'inserto al recipiente in modo da poter ruotare solidamente con questo;
- riempimento con un sol di detto volume vuoto;
- messa in rotazione del recipiente contenente il sol e l'inserto intorno all'asse di quest'ultimo per tutto il tempo necessario alla gelazione del sol, con velocità tale che il prodotto P tra la velocità angolare ω misurata in radianti al secondo (rad/s) ed il raggio r dell'inserto misurato in centimetri (cm) sia compreso tra circa 20 e 250 rad x cm/s;
- apertura del recipiente ed estrazione del composito costituito da un gelo umido contenente e aderente all'inserto cilindrico incompressibile;
- essiccamento del gelo umido.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui l'apertura del recipiente ed estrazione del composito vengono fatte avvenire all'interno di una vasca contenente un liquido e l'essiccamento del gelo umido viene realizzato per via ipercritica.

3. Processo secondo la rivendicazione 2, in cui il liquido è scelto tra alcoli, miscele acqua-alcoli, solventi clorurati, esteri di alcoli inferiori, paraffine inferiori o CO_2 liquida.

4. Processo secondo la rivendicazione 3, comprendente inoltre la densificazione a vetro del gelo secco contenente l'inserto incompressibile per trattamento termico ad una



NO 99 A 000004

- 8 MAR. 1999

temperatura compresa tra circa 800 e 1400 °C.

5. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui il recipiente ha forma cilindrica.

6. Processo secondo la rivendicazione 4, in cui il recipiente ha forma cilindrica.

7. Manufatto composito (40) comprendente un gelo secco contenente ed aderente ad un inserto incompressibile ottenuto secondo la rivendicazione 1.

8. Manufatto composito comprendente una parte in vetro contenente ed aderente ad un inserto incompressibile ottenuto secondo il processo della rivendicazione 4.

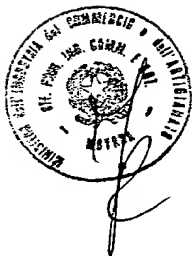
9. Preforma per fibra ottica (50) ottenuta secondo il processo della rivendicazione 6, in cui il mantello (51) è costituito da ossido di silicio puro e l'inserto incompressibile (52) è un cilindro denso di un vetro misto a base di silice con aggiunte di ossidi di altri elementi.

10. Preforma per fibra ottica secondo la rivendicazione 9, in cui l'inserto ha composizione chimica scelta $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, dove Ln indica qualunque elemento della serie dei lantanidi.

Gel Design and Engineering s.r.l

NO 99 A 000004

- 8 MAR. 1999



Rocco Calvetti

W

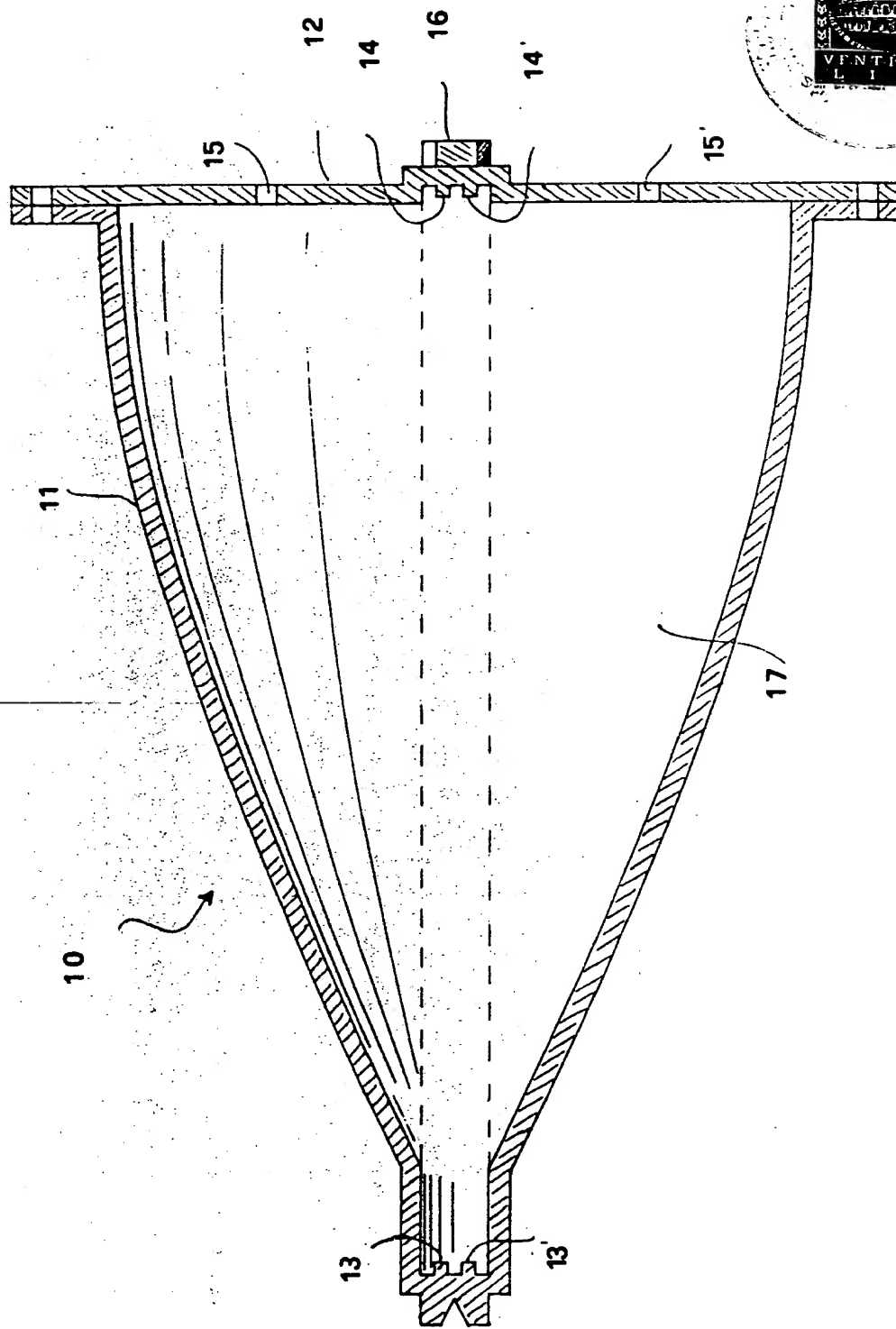


Fig. 1

NO/V/0002
10 MAG. 1999



Buenos Aires

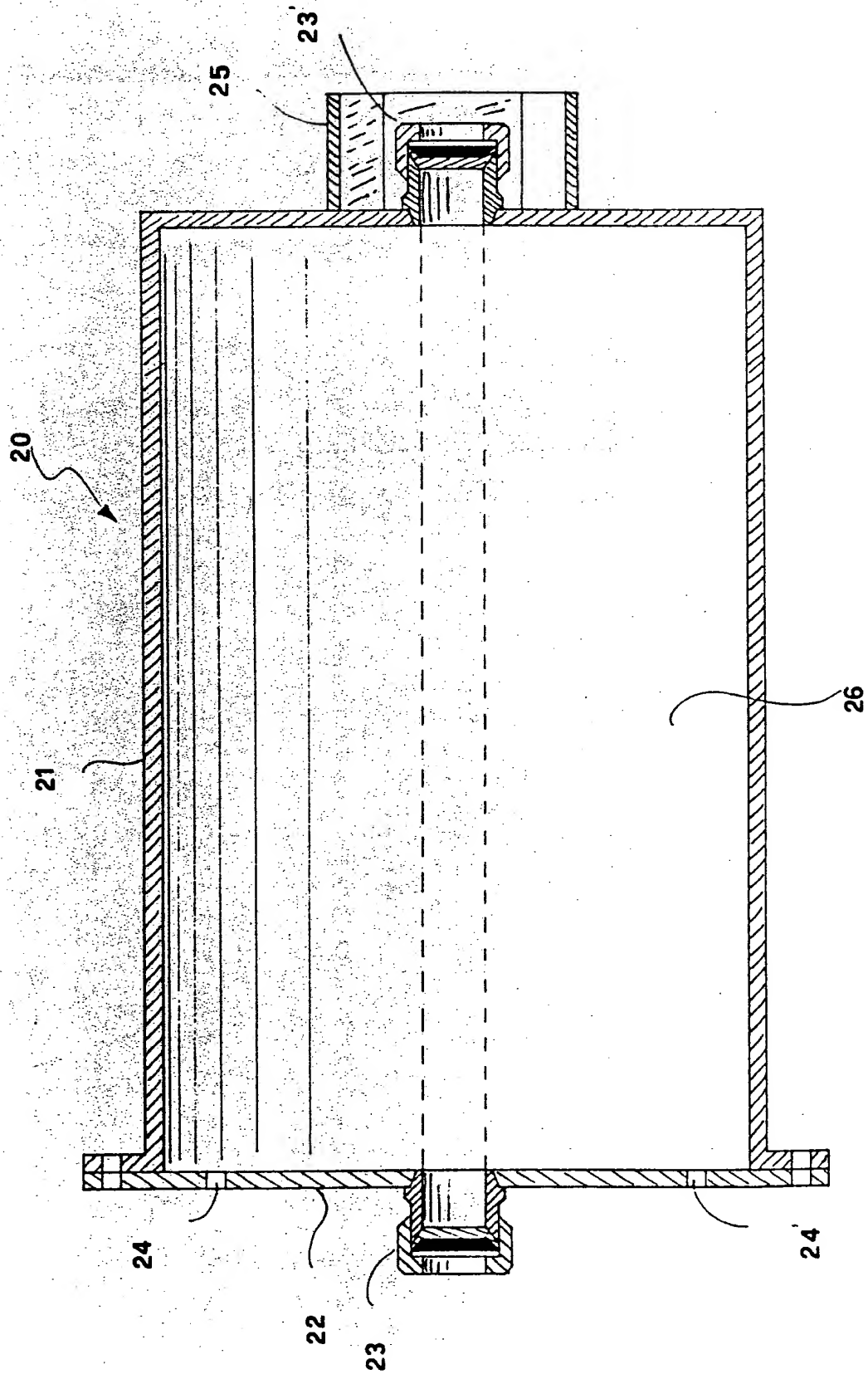


Fig. 2

Byrd Co. Ltd.



NO / U / 0002
10 MAG. 1999

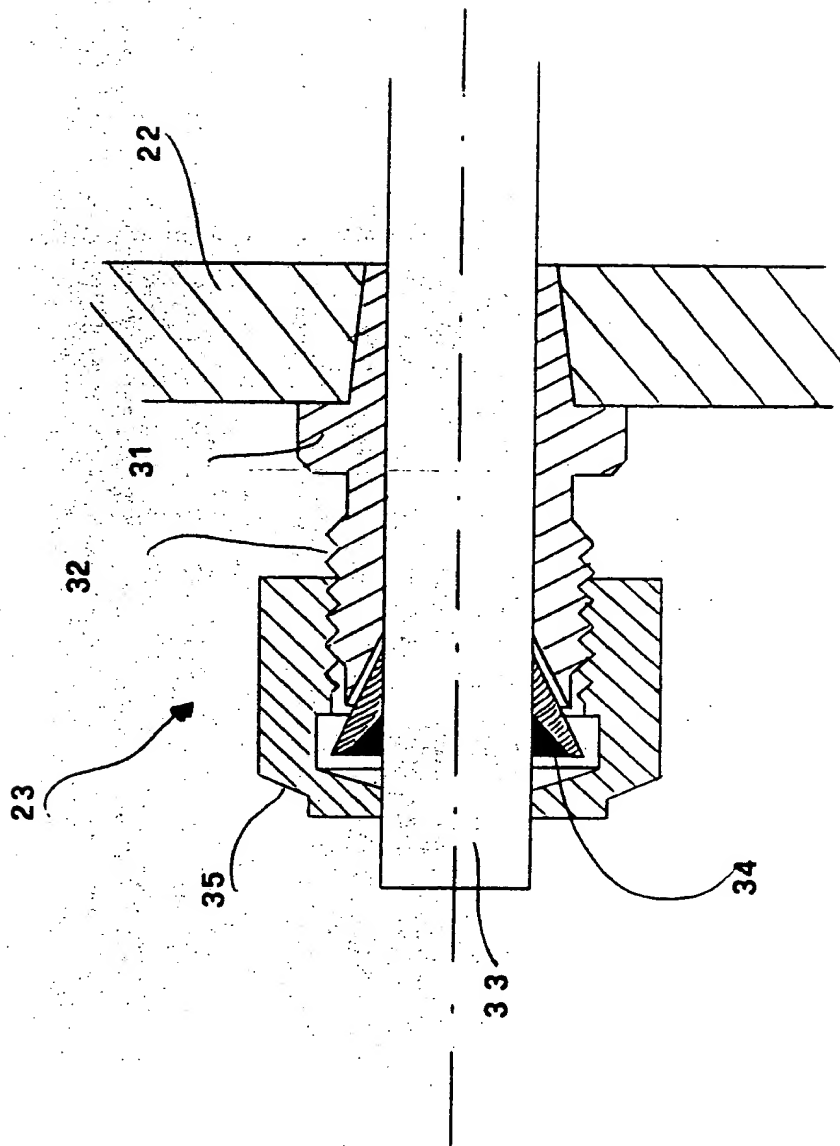


Fig. 3

Revisore *Colombo*

MINISTERO DELL'INDUSTRIA
UFF. PROSP. COMM. E ART.
NO/V/0002
10 MAR 1966

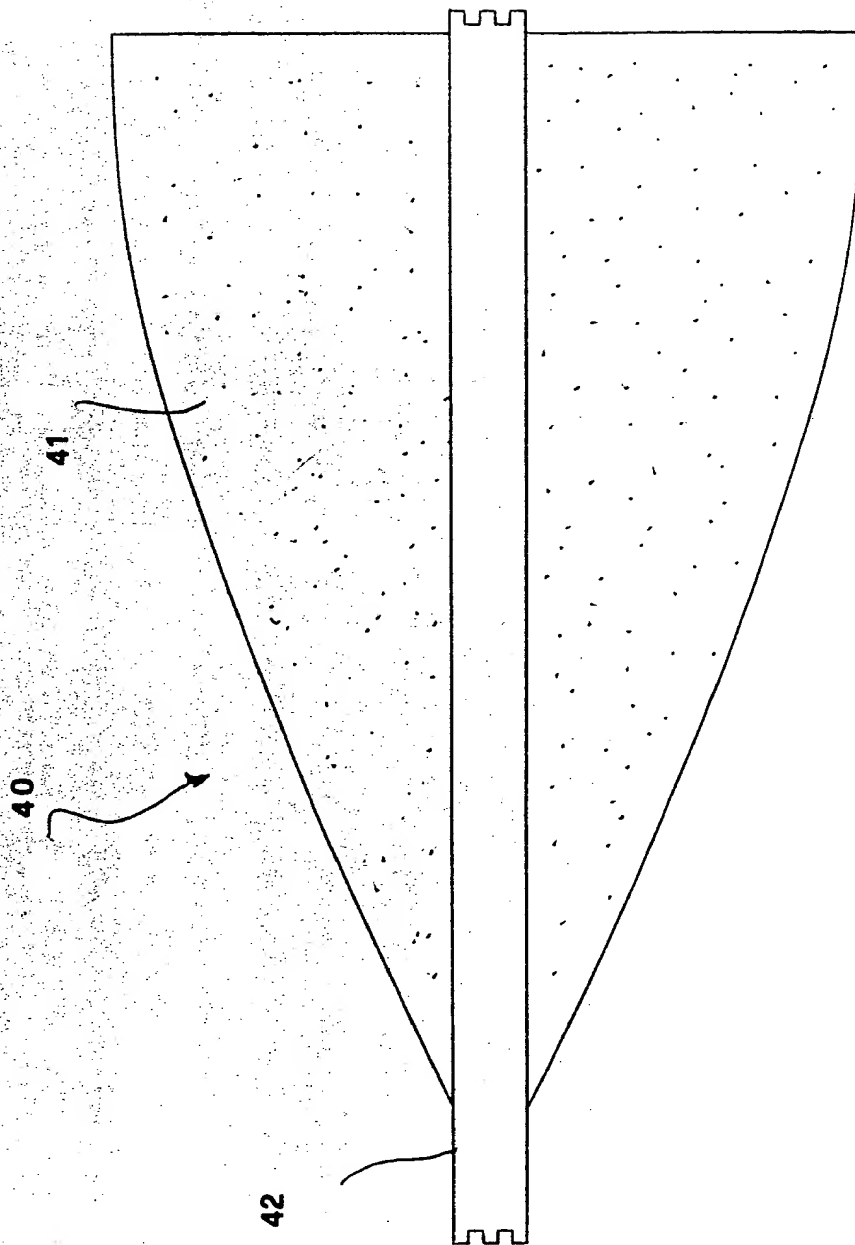


Fig. 4



NO/V/0002

10 MAG. 1999

Manfredi Colonna

50

51

52

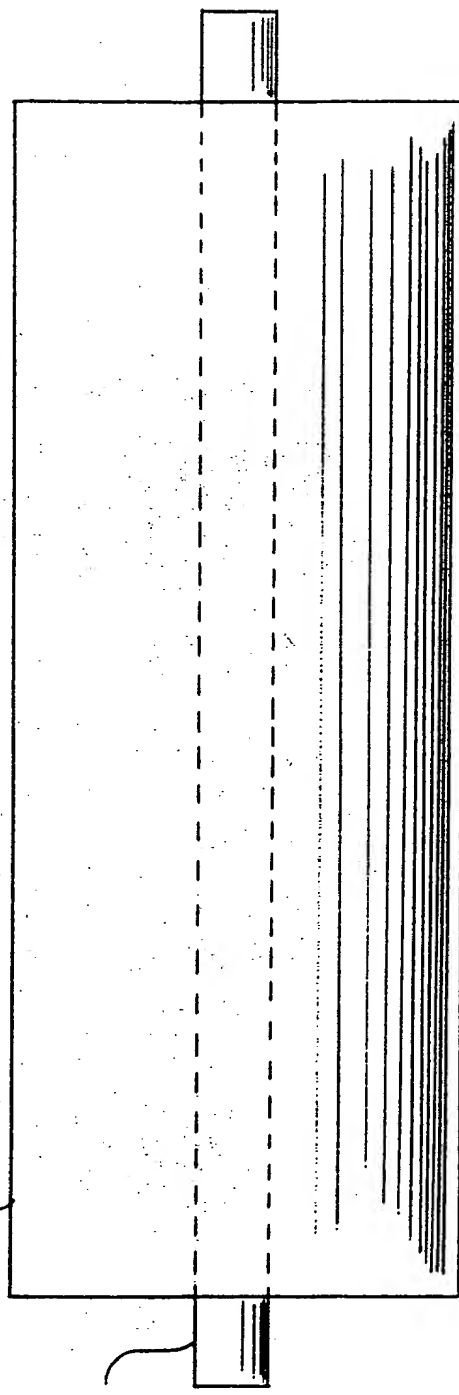


Fig. 5

Spencer Collette

NO/V/0002

10 MAG. 1999



11111

11111